

DE2241393

CAS

L2 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2011 ACS on STN

AN 1974:506555

DN 81:106555

OREF 81:16867a,16870a

TI Glycidyl ethers of polyhydric phenols

IN Prater, Klaus

PA Bayer A.-G.

SO Ger. Offen., 17 pp.

CODEN: GWXXBX

DT Patent

LA German

FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI DE 2241393	A1	19740228	DE 1972-2241393	19720823 <--
PRAI DE 1972-2241393		19720823		

AB The title compds. are prepd. with improved yield and reduced ingredient loss by reaction of phenols with epichlorohydrin (I) [106-89-8] and 30-50% alkali hydroxide in the presence of 4-8% (based on I) MeOH [67-56-1] or EtOH at 20-100.deg. without removal of H₂O. Thus, addn. of 4.5 mole 50% NaOH over 20 min to 684 g bisphenol A [80-05-7], 2256 g I, and 96 g MeOH stirred at reflux, cooling to 30.deg., addn. of 6.5 mole 50% NaOH over 20 min, and stirring 2.5 hr give 955 g product, epoxide equiv. 184-6, Cl content 0.22%, 20.deg. viscosity 10,300 cP, Hazen color 60.

WPI

L6 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2011 THOMSON REUTERS on STN

AN 1974-17782V [197410]

TI Polyglycidyl ethers of polyhydric phenols - esp of bisphenol A and epichloro-hydrin prepd in presence of ethanol or methanol

DC A21

PA (FARB-C) BAYER AG

CYC 1

PIA DE 2241393 A 19740228 (197410)* DE <--

ADT ***DE 2241393 A*** DE 1972-2241393 19720823

PRAI DE 1972-2241393 19720823

AB DE 2241393 A UPAB: 20050414

Low mol.wt. polyglycidyl ethers of polyhydric phenols are prepd. by condensing the phenols, partic. bisphenol A (I) with epichlorohydrin (II), esp. in 1:1.4 to 14 (I):(II) mol. ratios, in the presence of 4-8 wt.%/wt. (II) of MeOH or EtOH and of 30-50 wt.% aq. alkali hydroxide soln. at 20-100 (70-90) degrees C without sepg. water during reaction, and opt. in liq. aromatic hydrocarbons. Prod. of (I) and (II) have esp. 170-200 epoxide equivs. and low colour no.

⑤1

Int. Cl.:

C 07 d, 1/18

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.:

12 q, 14/04

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

Offenlegungsschrift 2 241 393

Aktenzeichen: P 22 41 393.0

Anmeldetag: 23. August 1972

Offenlegungstag: 28. Februar 1974

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: —

⑰

Land: —

⑱

Aktenzeichen: —

⑤4

Bezeichnung: Glycidyläther mehrwertiger Phenole

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: Bayer AG, 5090 Leverkusen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

⑦2

Als Erfinder benannt: Prater, Klaus, Dr., 4150 Krefeld-Bockum

DT 2241393

ORIGINAL INSPECTED

• 2.74 409 809/1169

9/90

Zentralbereich
Patente, Marken
und Lizenzen

Fr/Pk

509 Leverkusen, Bayerwerk

22. Aug. 1972

Glycidyläther mehrwertiger Phenole

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Glycidyläthern mehrwertiger Phenole, insbesondere von niedermolekularen Glycidyläthern des Bisphenol A, in Gegenwart von wäßrigem Alkali, niederen primären mit Wasser mischbaren Alkoholen und Epichlorhydrin.

Es ist bekannt, niedermolekulare Glycidyläther mehrwertiger Phenole herzustellen, indem etwa 30%ige wäßrige Alkalilösungen zu der Lösung eines mehrwertigen Phenols in überschüssigem Epichlorhydrin allmählich so zugefügt werden, daß die Reaktionsmischung nur schwach alkalisch bleibt und Phenolphthaleinlösung noch nicht gerötet wird. (Vergl. US-Patentschrift 2 467 171). Das vorgeschlagene Verfahren führt zwar zu den gewünschten Produkten, im Falle des Diglycidyläthers des Bisphenol A beträgt die Ausbeute ca. 54%, jedoch ist die lange Reaktionsdauer unwirtschaftlich, und außerdem führt die Anwesenheit der großen Menge an Wasser in der Reaktionsmischung zur Bildung beträchtlicher Mengen an Nebenprodukten des Epichlorhydrins (vergl. US-Patentschrift 2 801 227).

Le A 14 552

409809/1169

Es ist weiter bekannt, festes Natriumhydroxid zu einer Lösung von beispielsweise Bisphenol A in überschüssigem Epichlorhydrin bei Temperaturen von 75-110° portionsweise zuzusetzen, um in etwa 72%iger Ausbeute, bezogen auf verbrauchtes Epichlorhydrin, den entsprechenden Glycidyläther zu erhalten (vergl. US-Patentschriften 2 631 138 und 2 801 227, Beispiel III). Der Nachteil dieses Verfahrens liegt im zu hohen Verbrauch an Epichlorhydrin, das durch Nebenreaktionen verlorenggeht, der im technischen Maßstabe nur schwer kontrollierbaren Reaktionsführung und u.a. in den zu hohen Chlorwerten des Endprodukts.

Gemäß dem Verfahren der US-Patentschrift 2 801 227 wird eine mindestens 15 Gew.-%ige Alkalihydroxidlösung zu einer Lösung des mehrwertigen Phenols (z.B. Bisphenol A) in überschüssigem Epichlorhydrin bei einer solchen Reaktionstemperatur zugefügt, daß das Wasser und Epichlorhydrin als Azeotrop abdestillieren und die Wasserkonzentration im Reaktionsgemisch zwischen 0,3 und 2 Gew.-% liegt. Der Nachteil dieses Verfahrens liegt in den hohen Reaktionstemperaturen (95-119°C), in den relativ langen Reaktionszeiten, in der Notwendigkeit das Wasser aus der wäßrigen Alkalihydroxidlösung und das Reaktionswasser durch stetes Abdestillieren bis auf 0,3 bis 2 Gew.-% zu entfernen und in den relativ hohen Chlorgehalten des Endprodukts, die einen Einsatz dieser Produkte auf dem Elektroisoliergebiet in Frage stellen. Bei einer genauen Nacharbeitung des Beispiels I dieser Schrift konnten die dort gemachten Angaben nicht bestätigt werden. Statt der errechenbaren 98,6% an wiedergewonnenem Epichlorhydrin wurden 92% und statt des Epoxidäquivalents von 193 ein solches von 203 gefunden.

Aus der US-Patentschrift 2 848 435 ist es bekannt, die Herstellung von niedermolekularen Glycidyläthern mehrwertiger Phenole unter Verwendung überschüssigen Epichlorhydrins, 15-70 Gew.-%iger Alkalihydroxidlösung und in Gegenwart von sekundären Alkoholen (20-200 Gew.-%, bezogen auf eingesetztes

Le A 14 552

Epichlorhydrin) vorzunehmen. Es wird darauf hingewiesen, daß primäre Alkohole, wie Äthanol, geringere Ausbeuten an Diglycidyläthern und größere Mengen an Nebenprodukten aus Epichlorhydrin verursachen. In einem Vergleichsversuch wird demonstriert, daß Äthanol, in der gleichen Gewichtsmenge wie Epichlorhydrin eingesetzt, höhere Epoxidäquivalente des Endprodukts, höhere Chlorwerte des Endprodukts und höhere Viskositäten unter sonst gleichen Bedingungen liefert als sekundäre Alkohole. Jedoch selbst die nach dem beanspruchten Verfahren dieser Schrift in Gegenwart sekundärer Alkohole hergestellten Glycidyläther, z.B. des Bisphenol A, weisen, verglichen mit Produkten nach US-Patentschrift 2 801 227, zu hohe Epoxidäquivalente und zu hohe Chlorwerte auf. Darüber hinaus sind die Viskositäten des Endprodukts höher als die handelsüblicher niedermolekularer Diglycidyläther des Bisphenol A.

Die US-Patentschrift 2 921 049 betrifft die Herstellung niedermolekularer Diglycidyläther mehrwertiger Phenole, insbesondere des Bisphenol A, u.a. durch Umsetzung der Phenole mit einem geringen Überschuß an Epichlorhydrin in Gegenwart wäßriger Alkalien innerhalb des Temperaturbereichs von 40 - 70°C. Die Umsetzung kann in Gegenwart wasserlöslicher Verdünnungsmittel, wie Äthanol, durchgeführt werden, wobei 15-30 Gew.-% der Verdünnungsmittel, bezogen auf ursprünglich eingesetztes Epichlorhydrin zum Einsatz gelangen.

Eine Nacharbeitung des Beispiels I dieser Schrift ergab einen Diglycidyläther des Bisphenol A, der wesentlich schlechtere Kenndaten und anwendungstechnische Eigenschaften besaß als ein erfindungsgemäß hergestellter.

Außerdem erfordert das Verfahren der US-Patentschrift 2 921 049 bei der Herstellung des niedermolekularen Diglycidyläthers des Bisphenol A mehr als die doppelte Reaktionszeit, verglichen mit dem Verfahren der vorliegenden Erfindung.

Ein anderes Verfahren, bekannt aus der deutschen Auslegeschrift 1 081 666, sieht die Umsetzung der Alkalisalze von mehrwertigen Phenolen unter wasserfreien Bedingungen mit überschüssigem Epichlorhydrin u.a. in Alkoholen als Lösungsmittel vor. Nachteilig ist die gleichzeitig stattfindende Umsetzung zwischen Alkalialkoholat und Epichlorhydrin, die zur Bildung monofunktioneeller Glycidylalkyläther führt, welche ihrerseits als Weichmacher in den Diglycidyläthern der mehrwertigen Phenole wirken und bei der späteren Härtung zum Kettenabbruch führen können, wodurch Härtungsprodukte mit verschlechterten mechanischen Werten entstehen können. Ein anderer Nachteil dieses Verfahrens liegt in den zu langen Kondensationszeiten. Schließlich ist es bei diesem Verfahren auch notwendig, die Alkaliphenolate in einem gesonderten und aufwendigen Prozeß wasserfrei herzustellen.

Nach einer anderen Verfahrensweise (vergl. deutsche Auslegeschrift 1 128 667) wird in einem niederen Alkohol gelöstes Alkalihydroxid zu einer Lösung eines mehrwertigen Phenols in überschüssigem Epichlorhydrin zugetropft und kondensiert. Auch hier entstehen beträchtliche Mengen an monofunktionellen Glycidylalkyläthern, die aufgrund ihres niederen Epoxidäquivalents einen höheren Epoxidsauerstoffgehalt bei den Polyglycidyläthern der mehrwertigen Phenole vortäuschen als theoretisch möglich (vergl. deutsche Auslegeschrift 1 128 667, Beispiele 1-4 und Spalte 5, Zeilen 1-6). Auf die weiteren Nachteile der Beimischung solcher monofunktioneller Glycidylalkyläther ist im vorigen Absatz bereits eingegangen worden.

Die US-Patentschrift 3 069 434 betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Polyglycidyläthern mehrwertiger Phenole. Bei diesem Verfahren werden die mehrwertigen Phenole, insbesondere Bisphenol A, mit überschüssigem Epichlorhydrin in Gegenwart von mindestens 15 bis etwa 50%iger Alkalihydroxidlösung und in Gegenwart von mindestens 15 bis etwa 60%,

bezogen auf ein eingesetztes Epichlorhydrin, an niederen Alkoholen wie Methanol, Äthanol bis Butanol kondensiert. Es wird ausdrücklich in dieser Schrift hervorgehoben, daß mindestens 15% eines niederen Alkohols vorhanden sein müssen, um ein Ausfällen der Alkalisalze der Phenole und eine Verminderung der Ausbeute an Diglycidyläthern zu vermeiden.

Der abgehandelte Stand der Technik zeigt eindeutig, daß allen Verfahren mehr oder wenig große Mängel anhaften, sei es, daß die Eigenschaften der erhaltenen Polyglycidyläther der mehrwertigen Phenole unzureichende Qualität aufweisen oder daß die Verfahren unwirtschaftlich arbeiten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, ein Verfahren zur Herstellung von Polyglycidyläthern mehrwertiger Phenole, vorzugsweise von niedermolekularem Diglycidyläther des Bisphenol A, aufzufinden, das optimale Wirtschaftlichkeit mit höchst möglicher Qualität der Endprodukte vereinigt. Unter optimaler Wirtschaftlichkeit werden u.a. möglichst kurze Reaktionszeiten und trotzdem möglichst niedrige Reaktionstemperaturen, hohe Raum-Zeit-Ausbeute, auch im technischen Maßstabe einfache, gefahrlose und leicht kontrollierbare Zugabe des Alkalis, keine Entfernung des Wassers während der Reaktion, leichte Aufarbeitbarkeit des Reaktionsgemisches durch einwandfreie Phasentrennung, möglichst geringer Verlust an Epichlorhydrin durch Nebenreaktionen, Wiederverwendung des zurückgewonnenen überschüssigen Epichlorhydrins ohne besondere Reinigungsschritte, usw. verstanden. Hohe Qualität des Endprodukts heißt möglichst geringe Beimischung von Nebenprodukten, höchstmöglicher Gehalt an Epoxidsauerstoff, möglichst geringe Viskosität, möglichst geringe Viskositätszunahme beim Erhitzen der Endprodukte auf höhere Temperaturen, geringer Chlorwert, geringe Farbzahl usw.

Die Aufgabe wurde dadurch gelöst, daß in Epichlorhydrin und ggf. flüssigen aromatischen Kohlenwasserstoffen gelöste mehrwertige Phenole, in Gegenwart von 4 bis 8 Gew.-% Methanol oder Äthanol und wäßriger Alkalihydroxidlösung kondensiert werden.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Polyglycidyläthern mehrwertiger Phenole durch Umsetzung dieser Phenole mit Epichlorhydrin in Gegenwart von wäßrigem Alkali, Methanol, Äthanol oder deren Mischungen und ggf. flüssigen aromatischen Kohlenwasserstoffen bei erhöhten Temperaturen ohne Entfernung von Wasser während der Reaktion, dadurch gekennzeichnet, daß die mehrwertigen Phenole in Gegenwart von 4 bis 8 Gew.-%, bezogen auf eingesetztes Epichlorhydrin, an Methanol oder Äthanol und 30-50 Gew.-%iger wäßriger Alkalihydroxidlösung mit Epichlorhydrin bei Temperaturen von 20 bis 100°C kondensiert werden.

Im Hinblick darauf, daß es zur Erzielung hoher Ausbeuten, insbesondere von niedermolekularen Diglycidyläthern von Bisphenolen und zur Vermeidung größerer Epichlorhydrinverluste gemäß dem Stande der Technik notwendig war, wasserfrei oder möglichst wasserfrei zu arbeiten und im Hinblick darauf, daß, sofern primäre Alkohole bei der Kondensation anwesend sind, diese in Mengen von mindestens 15 Gew.-%, bezogen auf eingesetztes Epichlorhydrin, eingesetzt werden müssen, müssen die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzielten Ergebnisse als überraschend und damit das Verfahren selbst als erfinderisch gewertet werden.

Unter mehrwertigen Phenolen werden verstanden:

Hydrochinon, Bisphenol A, Bisphenol Z (= 4,4'-Dihydroxydiphenylcyclohexan), Tetrachlorbisphenol A und Tetrabrombisphenol A, vorzugsweise Bisphenol A.

Als Alkalihydroxide können eingesetzt werden:

Lithium-, Natrium- oder Kaliumhydroxid, vorzugsweise Natriumhydroxid, und zwar in Form ihrer ca. 30-50 Gew.-%igen Lösungen, vorzugsweise 40-50%ige Lösungen. Pro phenolische Hydroxylgruppe werden 0,8 bis 2 Mole Alkalihydroxid, vorzugsweise 0,85 bis 1,7 Mole eingesetzt.

Als Alkohole werden Methanol und/oder Äthanol, vorzugsweise Methanol, verwendet.

Die Kondensationstemperaturen im Reaktionsgefäß betragen etwa 20 bis 100°C, vorzugsweise 70 bis 90°C.

Als ggf. zu verwendende aromatische, flüssige Kohlenwasserstoffe kommen Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol in Frage. Diese Kohlenwasserstoffe können vorzugsweise bei der Herstellung höhermolekularer, bei Raumtemperatur nicht flüssiger Polyglycidyläther verwendet werden. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten, nichtflüssigen Polyglycidyläther zeichnen sich u.a. durch eine besonders niedrige Farbzahl aus. Die aromatischen, flüssigen Kohlenwasserstoffe können in Mengen von 80 bis 150 Gew.-%, bezogen auf Epichlorhydrin, vorzugsweise von 100 bis 130 Gew.-%, eingesetzt werden.

Bevorzugt werden nach dem Verfahren der Erfindung niedermolekulare, Polyglycidyläther von mehrwertigen Phenolen, insbesondere von Bisphenol A mit Epoxidäquivalenten von 170-200, hergestellt.

Dabei gelangen auf 1 Mol phenolische Hydroxylgruppe 0,7 bis 7 Mole Epichlorhydrin, vorzugsweise 0,85 bis 5 Mole, zum Einsatz.

Das Verfahren der Erfindung kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, vorzugsweise diskontinuierlich durchgeführt werden.

Die Durchführung des diskontinuierlichen Verfahrens kann in einfacher Weise erfolgen, indem man das Polyphenol, Epihalogenhydrin und dem primären aliphatischen Alkohol und ggf. den aromatischen, flüssigen Kohlenwasserstoff in einem geeigneten Reaktionsgefäß vorlegt und unter Rühren auf die gewünschte Reaktionstemperatur aufheizt. Nachdem diese Temperatur erreicht ist, wird die Heizung entfernt und die Alkalihydroxydlösung zugegeben. Durch die eintretende exotherme Reaktion kann die Reaktionstemperatur durch die Zugabegeschwindigkeit genau gesteuert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei einer Temperatur, die das Gemisch am Sieden hält. Jedoch kann auch bei recht tiefen Temperaturen (20-35°C) gearbeitet werden. Weiter können während der Kondensation verschiedene Temperaturbereiche gewählt werden. Mindestens 70 bis maximal 95 Gew.-% der insgesamt eingesetzten Menge an Alkali können beispielsweise bei Temperaturen von ca. 70-90°C zugesetzt werden und der Rest bei 20-35°C. Auch kann das Epichlorhydrin bereits vor der zweiten Behandlung mit Alkali teilweise oder vollständig durch Destillation entfernt worden sein. Es ist auch möglich, die Kondensation bei nur einem hohen (70-90°C) oder niedrigen (20-35°C) Temperaturbereich mit 70 bis 95 Gew.-% des insgesamt eingesetzten Alkalis durchzuführen, das überschüssige Epichlorhydrin abzudestillieren und den Rest Alkali dann innerhalb des gleichen Temperaturbereichs zuzugeben und zu kondensieren. Schließlich kann auch mit dem gesamten Alkali innerhalb einer Temperaturstufe kondensiert werden. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile abdestilliert, wobei in einer ersten Fraktion ein Gemisch aus Wasser, prim. Alkohol und sehr wenig Epihalogenhydrin anfällt. Zur besseren Trennung destilliert man diese Fraktion bei Normaldruck ab. Nach Herabsetzen des Druckes wird

anschließend nicht umgesetztes Epihalogenhydrin in hoher Ausbeute aus dem Gemisch destillativ zurückgewonnen. Dieser Fall trifft natürlich nur bei der Herstellung niedrigmolekularer Phenolglycidyläther zu, bei der bekannterweise ein großer Überschuß des Epihalogenhydrins benötigt wird. Die Aufarbeitung des als Rückstand anfallenden Glycidyläthers erfolgt in bekannter Weise.

Das Verfahren der Erfindung und die Produkte gemäß dem Verfahren der Erfindung erfüllen die eingangs bei der Aufgabe der Erfindung definierten Forderungen in optimaler Weise.

Die in den Beispielen angegebenen Prozentgehalte und Teile beziehen sich auf das Gewicht, sofern nicht anders vermerkt.

Beispiel 1:

In einen 4 l Vierhalskolben, versehen mit Rührer, Tropftrichter, Thermometer, Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler werden 684 g Bisphenol A (3 Mole), 2256 g Epichlorhydrin (ca. 24,7 Mole) und 96 g Methanol eingewogen. Das Gemisch wird unter Rühren und Einleiten eines schwachen Stickstoffstromes zum Sieden erhitzt (Sumpftemperatur ca. 90°C) und 180 g NaOH (4.5 Mole) in Form ihrer 50%igen wäßrigen Lösung innerhalb von 20 Minuten zugegeben. Anschließend wird unter Rühren auf 30°C abgekühlt und weitere 260 g NaOH (6.5 Mole) als 50%ige Lösung innerhalb von 20 Minuten zugefügt. Anschließend läßt man das Gemisch 2,5 Stunden nachreagieren. Es werden 600 g H₂O zugefügt, noch weitere 10' gerührt und dann das Rühren unterbrochen. Nachdem sich das Gemisch getrennt hat, wird die wäßrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wird mit einer 5%igen Natriumdihydrogenphosphatlösung gewaschen, bis der pH der wäßrigen Phase 5-6 beträgt. Nach Abtrennen der wäßrigen Phase wird die organische Phase im Wasserstrahlvakuum eingeengt, wobei die Sumpftemperatur langsam gesteigert wird, bis sie gegen Ende der Destillation 140°C beträgt. Man erhält 1505 g Destillat, das sind 88,3%

des nicht umgesetzten Epichlorhydrins. Der Sumpf wird bei 140 - 150°C weitere 2 Stunden im Vakuum (ca. 10 Torr) unter Stickstoff entgast und anschließend über ein Druckfilter filtriert. Es werden 955 g (Ausbeute = 93,5% der Theorie, bezogen auf Bisphenol A) eines Harzes mit folgenden Kennzahlen erhalten:

Epoxidäquivalent	= 184 - 186
% Cl	= 0.22
Viskosität 20°C	= 10 300 cp
Hazenfarbzahl	= 60.

Beispiele 2 - 6:

Diese Beispiele demonstrieren, daß bei Mitverwendung von Methanol gemäß dem Verfahren der vorliegenden Anmeldung die auftretenden Verunreinigungen bei weiterem Einsatz des Epichlorhydrins keinen Einfluß auf die Eigenschaften der Endprodukte haben. Bei den Beispielen 3-6 wurden lediglich die Anteile an Epichlorhydrin, die durch die Reaktion und Destillation verbraucht wurden, und die Verluste an Methanol ergänzt.

684 g Bisphenol A (3 Mole), 2775 g Epichlorhydrin (30 Mole) und 192 g Methanol werden unter Rühren bis zum Sieden (ca. 90°C) erhitzt und sodann 533 g 50%ige NaOH (6,66 Mole) innerhalb von 30 Minuten eingetropft. Anschließend wird im Wasserstrahlvakuum (15-20 mm) bis zu einer Sumpftemperatur von 140°C eingeengt. Man erhält in einer ersten Fraktion 220 g einer aus Epichlorhydrin, Wasser und Methanol bestehenden Phase, sowie eine zweite Fraktion, die nach Trennung der Schichten aus 366 g wäßriger Phase, sowie 1956 g Epichlorhydrin mit ca. 2% Verunreinigungen besteht. In einer nachgeschalteten Kühlfalle befinden sich weitere 170 g Epichlorhydrin. Durch gaschromatische Analyse der ersten Fraktion sowie der organischen Phase der zweiten Fraktion wurden 2134 g = 96% der Theorie, zurückgewonnenes Epichlorhydrin ermittelt.

Der Destillationsrückstand wurde in 660 g Toluol gelöst und mit 1200 g Wasser gewaschen. Nach Abtrennen der wäßrigen Phase wurden der organischen Phase unter Rühren 229 g 50%ige NaOH (2.86 Mole) innerhalb von 30 Minuten zugefügt. Die Temperatur soll dabei 30°C nicht übersteigen. Anschließend wird noch 2 Stunden gerührt und dann mit 400 g Wasser versetzt. Nach Abtrennen der unteren wäßrigen Phase wird mit 5%iger Natriumdihydrogenphosphatlösung gewaschen, bis der pH-Wert ≤ 5 ist. Die organische Phase wird im Wasserstrahlvakuum bis zu einer Sumpftemperatur von 140°C eingengt, anschließend 4 Stunden unter Vakuum bei dieser Temperatur entgast, und anschließend über eine Drucknutsche filtriert.

Die zurückgewonnenen Fraktionen I und II, die nach Abtrennung der wäßrigen Phase im wesentlichen aus Epichlorhydrin bestehen, wurden in den Beispielen 3-6 ohne weitere Reinigung wieder verwendet.

Nachfolgende Tabelle gibt Ausbeuten und Kennzahlen der so erhaltenen Bisphenolglycidyläther wieder:

Beispiel	2	3	4	5	6
Ausbeute in % d. Th.	94,2	95,4	95,7	96,4	96,0
Epoxidäquivalent	187	185	184	188	188
% Cl	0,27	0,28	0,26	0,28	0,3
Visk. 25° in cp.	10714	10150	10461	10830	10160

Beispiel 7:

228 g Bisphenol A (1 Mol), 1361 g Epichlorhydrin (14,7 Mole) und 92 g Methanol werden gerührt bis eine klare Lösung entstanden ist. Das Gemisch kühlt sich dabei auf ca. 15-20°C ab. Unter Rühren werden 270 g 45%ige NaOH (3,03 Mole) innerhalb 2 Stunden zugetropft. Dabei steigt die Temperatur auf

ca. 35°C an. Anschließend wird im Wasserstrahlvakuum bis zu einer Sumpftemperatur von 140°C eingeengt. Der Rückstand wird in 900 g Toluol gelöst, mit 400 g Wasser gewaschen und die organische Phase mit 50 g 22,5%iger NaOH 5 Stunden unter Rühren bei $t = 30^{\circ}\text{C}$ behandelt. Nach Abtrennen der wäßrigen Phase wird mit 5%iger Natriumhydrogenphosphatlösung gewaschen, bis der pH-Wert ≤ 5 ist. Toluol und Reste von Wasser werden im Wasserstrahlvakuum entfernt und nach Erreichen einer Sumpftemperatur von 140°C 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach Filtrieren über eine Drucknutsche erhält man 300 g eines Bisphenolglycidyläthers mit folgenden Kennzahlen

Epoxidäquivalent	= 187
% Cl	= 0,34
Ausbeute	= 87% d. Theorie.

Die Ausbeute an wiedergewonnenem Epichlorhydrin betrug 1115 g = 95,5% d. Theorie.

Vergleichsbeispiel gegenüber US-Patentschrift 2 921 049,
Beispiel I:

Beispiel I dieser Schrift wurde genau wiederholt.

461 g	Epichlorhydrin (~ 5 Mol)
44 g	Wasser
88 g	Äthanol
88 g	Butylglycol
456 g	Bisphenol A (2 Mol)

wurden in einem 3-l Kolben vorgelegt und bei Raumtemperatur gelöst.

Bei Raumtemperatur (23°C) wurde mit dem Zutropfen der 50%igen Natronlauge (312 g = 3,9 Mol Na OH) begonnen. Die Temperatur stieg während des Zutropfens an und wurde dann durch Kühlen mit einem Wasserbad bei 45-50°C gehalten. Während des Zutropfens wurde das Reaktionsgemisch sehr dickflüssig durch

ausgefallene Kristalle, so daß es kaum noch rührbar war. Gegen Ende des Zutropfens wurde das Gemisch deutlich dünnflüssiger. Nach 105 Min. war das Zutropfen beendet.

Anschließend wurde das Reaktionsgemisch noch weitere 15 Min. bei 47°C gehalten und dann 500 ml Wasser zugegeben und nochmals 15 Minuten gerührt, um NaCl und überschüssige NaOH zu entfernen. Das Gemisch wurde in einen Scheidetrichter gegeben und die zwei Phasen getrennt. Die untere wäßrige Phase wurde verworfen. Die obere Harzphase erneut mit 500 ml Wasser extrahiert. Die Harzphase wurde abgetrennt und in 2 Teile geteilt.

Ausbeute: 792 g. 396 g des Harzes wurden im Vakuum (30 mm Hg) bis zu einer Temperatur von 96°C eingengt. Dabei destillierten 46 g Destillat (I) ab. Das zurückbleibende Harz besaß ein Epoxidäquivalent von 254 und eine Viskosität von 23 596 cP bei $t = 25^{\circ}\text{C}$, das heißt ein wesentlich höheres Epoxidäquivalent und wesentlich höhere Viskosität als gemäß dem Verfahren der vorliegenden Anmeldung. Wurde das erhaltene Epoxidharz vollständig von flüchtigen Bestandteilen befreit (15,5 g Destillat II) durch 4-stündiges Erhitzen auf 140°C Innentemperatur, so stieg das Epoxidäquivalent auf 257 und die Viskosität so stark an, daß sie bei $t = 25^{\circ}\text{C}$ im Rotationsviskosimeter nicht mehr meßbar war. Chlorwert des Harzes 0,96%.

Zusammensetzung:	Destillat I	Destillat II
Butylglykol	9,8 g	13,4 g
Epichlorhydrin	20,6 g	1,9 g
Wasser und Äthanol	14,9 g	0,1 g
unbekannte Verbindungen	0,7 g	0,1 g
	<hr/> 46,0 g	<hr/> 15,5 g

Der zweite Teil des Harzes vor der Destillation (396 g) wurde mit 40 g Epichlorhydrin versetzt und den gleichen Destillationsbedingungen wie vorstehend angegeben unterworfen.

Dabei wurden im wesentlichen die gleichen Werte des Epoxidharzes gefunden. Das zusätzlich zugesetzte Epichlorhydrin wurde im wesentlichen zurückerhalten.

Beispiel 8:

In einen 2 l-Vierhalskolben, versehen mit Tropftrichter, Rührer, Gaseinleitungsrohr, Thermometer und Rückflußkühler werden 684 g Bisphenol A (3 Mole), 486 g Epichlorhydrin (5,25 Mole), 605 g Toluol und 24 g Methanol eingewogen. Das Gemisch wird unter Rühren und Einleiten eines schwachen Stickstoffstromes aufgeheizt, bis ein schwacher Rückfluß zu beobachten ist. Die Sumpftemperatur beträgt ca. 95°C. Anschließend werden 208 g NaOH (5,2 Mole) in Form ihrer 50%igen wäßrigen Lösung innerhalb einer halben Stunde zugefügt. Nach Beendigung der NaOH-Zugabe wird noch 5 Stunden bei Rückflußtemperatur gehalten. Es werden 1 l dest. Wasser zugefügt, weitere 10 Minuten gerührt und dann die Rührung abgestellt. Nach ca. 15 Minuten hat sich das System scharf getrennt. Die untere wäßrige Phase wird abgetrennt, die organische Phase mit einer Lösung, bestehend aus 500 g Wasser, 100 g NaCl und 10 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ versetzt und weitere 10 Minuten gerührt. Anschließend wird nach ca. 15 Minuten Ruhezeit die untere Phase ebenfalls abgetrennt. Ihr pH beträgt 4-5. Die organische Phase wird unter vermindertem Druck eingeengt und schließlich nach Erreichen einer Sumpftemperatur von 140°C 4 Stunden bei dieser Temperatur unter Rühren und einem Druck von ca. 10-15 Torr gehalten. Nach Filtrieren des Rückstandes über einen Druckfilter erhält man 849 g eines bei Raumtemperatur zu einer glasartigen spröden Masse erstarrenden Harzes mit folgenden Kennzahlen:

Epoxidäquivalent	=	400
% Cl	=	0,19
Hazenfarbzahl	=	80.

Während der gesamten geschilderten Operation war das System dünnflüssig, leicht rührbar und daher gut durchmischbar. Führt man dagegen die Reaktion in Abwesenheit von Methanol durch, so fällt kurz nach Beginn der NaOH-Zugabe das Natriumsalz des Bisphenol A aus und es bildet sich sehr schnell eine breiige, schlecht rührbare Masse.

Patentansprüche:

16

1. Verbessertes Verfahren zur Herstellung von Polyglycidyl-
äthern mehrwertiger Phenole durch Umsetzung dieser Phenole
mit Epichlorhydrin in Gegenwart von wäßrigem Alkali, Methanol,
oder deren Mischungen und ggf. flüssigen aromatischen Kohlen-
wasserstoffen bei erhöhten Temperaturen ohne Entfernung von
Wasser während der Reaktion, dadurch gekennzeichnet, daß die
mehrwertigen Phenole in Gegenwart von 4 bis 8 Gew.-%, bezogen
auf eingesetztes Epichlorhydrin, an Methanol oder Äthanol und
30 - 50 Gew.-%iger wäßriger Alkalihydroxidlösung mit Epi-
chlorhydrin bei Temperaturen von ca. 20 bis 100°C kondensiert
werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
als mehrwertiges Phenol Bisphenol A eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet,
daß auf 1 Mol Bisphenol A 1,4 bis 14 Mol Epichlorhydrin
eingesetzt werden.